

PAT-NO: JP02003330196A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2003330196 A
TITLE: RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION
PUBN-DATE: November 19, 2003

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
IWAZAWA, HARUO	N/A
CHIBA, TAKASHI	N/A
HAYASHI, AKIHIRO	N/A
SHIMOKAWA, TSUTOMU	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
JSR CORP	N/A

APPL-NO: JP2003056564
APPL-DATE: March 4, 2003

PRIORITY-DATA: 2002058996 (March 5, 2002)

INT-CL (IPC): G03F007/039 , C08F036/20 , H01L021/027

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a radiation-sensitive resin composition having high transparency at ≤ 193 nm wavelength and excellent basic physical properties as a resist such as resolution or the like and suitable as a chemically amplifying resist.

SOLUTION: The radiation-sensitive resin composition contains (A) an acid dissociable group-containing resin such as a resin having a repeating unit expressed by formula (a-1) and/or a repeating unit expressed by formula (a-2) and a repeating unit expressed by formula (b-1) and/or a repeating unit expressed by formula (b-2) and (B) a radiation-sensitive acid generating agent which generates an acid, typified as trifluoromethanesulfonic acid, nonafluoro-n-butanesulfonic acid, 2-(2-norbornyl)-1,1,2,2-tetrafluoroethanesulfonic acid, or the like.

COPYRIGHT: (C) 2004, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-330196

(P2003-330196A)

(43) 公開日 平成15年11月19日 (2003. 11. 19)

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

テマコード* (参考)

G 0 3 F 7/039

6 0 1

G 0 3 F 7/039

6 0 1

2 H 0 2 5

C 0 8 F 36/20

C 0 8 F 36/20

4 J 1 0 0

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/30

5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2003-56564 (P2003-56564)

(22) 出願日 平成15年3月4日 (2003. 3. 4)

(31) 優先権主張番号 特願2002-58996 (P2002-58996)

(32) 優先日 平成14年3月5日 (2002. 3. 5)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004178

J S R 株式会社

東京都中央区築地五丁目6番10号

(72) 発明者 岩沢 晴生

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(72) 発明者 千葉 隆

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(74) 代理人 100100985

弁理士 福沢 俊明

最終頁に続く

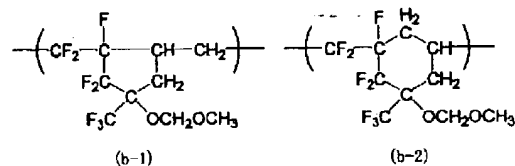
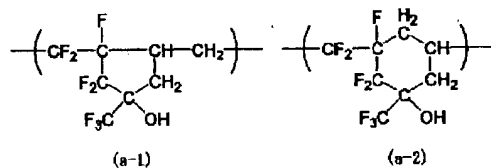
(54) 【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 波長193nm以下における透明性が高く、解像度等のレジストとしての基本物性にも優れた化学増幅型レジストとして好適な感放射線性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 感放射線性樹脂組成物は、(A) 下記式 (a-1) の繰返し単位および/または式 (a-2) の繰返し単位と下記式 (b-1) の繰返し単位および/または式 (b-2) の繰返し単位とを有する樹脂等で代表される酸解離性基含有樹脂樹脂、並びに (B) 放射線の照射により、トリフルオロメタンスルホン酸、ノナフルオロ-n-ブタンスルホン酸、2-(2-ノルボルニル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホン酸等で代表される酸を発生する感放射線性酸発生剤を含む。

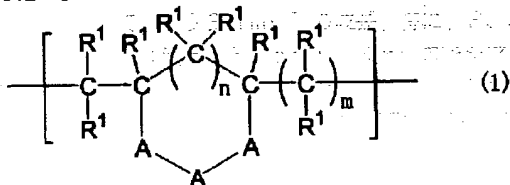
【化1】



【特許請求の範囲】

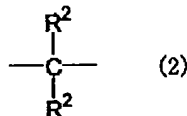
【請求項1】 (A) 下記一般式(1)で表される繰り返し単位を有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の酸解離性保護基で保護された樹脂であって、酸の作用によりアルカリ可溶性となる樹脂、並びに (B) 放射線の照射により、トリフルオロメタンスルホン酸または下記一般式(1)で表される酸を発生する感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【化1】

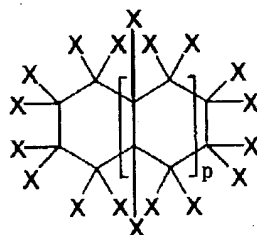


〔一般式（１）において、各 R^1 は相互に独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～１０の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数１～１０の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示し、各 A は相互に独立に $-O-$ または下記式（２）で表される基を示し、かつ少なくとも２つの A が式（２）で表される基であり、 m および n はそれぞれ０または１で、 $(m+n)=1$ である。

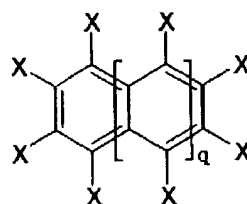
【化2】



(式中、各 R^2 は相互に独立に水素原子、ハロゲン原子、水酸基、炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状の*



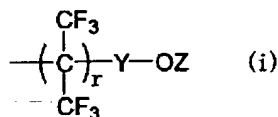
(3)



(4)

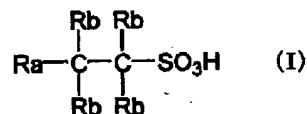
〔一般式(3)および一般式(4)において、各Xは相互に独立に水素原子、フッ素原子、炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基、または下記一般式(i)で表される基

【化5】



*アルキル基、炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基、または酸により解離して水酸基となる1価の基を示す。))

【化3】



〔一般式（I）において、Ra は水素原子、フッ素原子、炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基、炭素数3～20の環状の1価の炭化水素基、または炭素数3～20の環状の1価のフッ素化炭化水素基を示し、該1価の炭化水素基および該1価のフッ素化炭化水素基は置換されていてもよく、各Rbは相互に独立にフッ素原子またはトリフルオロメチル基を示す。〕

【請求項2】 (A)成分における一般式(1)で表される繰返し単位として、 $n=0$ である単位と $n=1$ である単位とが共存する請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項3】 (A)成分における一般式(1)で表される繰返し単位が3つのAがすべて式(2)で表される基である単位からなる請求項1または請求項2に記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項4】 さらに、(C1)下記一般式(3)で表される化合物および下記一般式(4)で表される化合物の群から選ばれる少なくとも1種を含有してなる請求項1～3のいずれかに記載の感放射線性樹脂組成物。

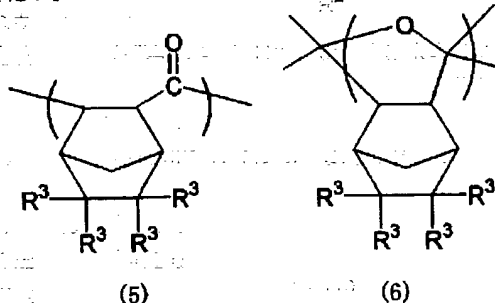
【化.4】

※（式中、Yは単結合、メチレン基、シクロヘキシレン基またはフェニレン基を示し、Zは水素原子または酸により解離して水素原子を生じる1価の有機基を示し、rは0または1である。）を示し、かつXの少なくとも1つが一般式（i）で表される基であり、pおよびqはそれぞれ0～2の整数である。）

【請求項５】 さらに、（Ｃ２）下記一般式（５）で表される繰返し単位を有するポリケトンおよび下記一般式（６）で表される繰返し単位を有するポリスピロケタールの群から選ばれる少なくとも１種を含有してなる

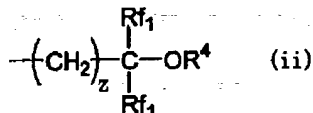
請求項1～4のいずれかに記載の感放射線性樹脂組成物。

【化6】



(一般式(5)および一般式(6)において、各R³は相互に独立に水素原子、フッ素原子、水酸基、メチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、tert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基または下記一般式(ii))

【化7】



(式中、R⁴は水素原子、tert-ブトキシカルボニル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、1-メトキシエチル基または1-エトキシエチル基を示し、R_{f1}は水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示し、zは0～3の整数である。)で表される基を示す。]

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感放射線性樹脂組成物に関わり、さらに詳しくは、F₂エキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザー等の遠紫外線、電子線、X線等の荷電粒子線の如き各種の放射線を使用する微細加工に有用な化学増幅型レジストとして好適に使用することができる感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、LSI(高集積回路)の高密度化、高集積化に対する要求が益々高まっており、それに伴い配線パターンの微細化も急速に進行している。このような配線パターンの微細化に対応しうる手段の一つとして、リソグラフィプロセスに用いる放射線を短波長化する方法があり、近年では、g線(波長436nm)やi線(波長365nm)等の紫外線に替えて、F₂エキシマレーザー(波長157nm)、ArFエキシマレーザー(波長193nm)あるいはKrFエキシマレーザー(波長248nm)等の遠紫外線や、電子線、X線等が用いられるようになってきている。このような短波長の放射線に適したレジストとして、酸解離性官能基を有する成分と放射線の照射(以下、「露光」という。)によ

って酸を発生する感放射線性酸発生剤による化学増幅効果を利用したレジスト(以下、「化学増幅型レジスト」という。)が数多く提案されている。ところで、従来の化学増幅型レジストには、樹脂成分としてノボラック樹脂、ポリ(ビニルフェノール)等が用いられてきたが、これらの材料は構造中に芳香環を含み、ドライエッチング耐性に優れているとしても、193nmの波長に強い吸収があるため、例えばArFエキシマレーザーを用いたリソグラフィプロセスでは、高感度、高解像度、高アスペクト比に対応した高い精度が得られない。そこで、193nm以下の波長、特に、F₂エキシマレーザー(波長157nm)、KrFエキシマレーザー(波長147nm)あるいはArKrエキシマレーザー(波長134nm)等に対して透明で、かつ芳香環と同等レベル以上のドライエッチング耐性を有するレジスト用樹脂材料が求められている。

【0003】既に本出願人は、193nm以下の波長で透明性に優れ、かつドライエッチング耐性も良好な化学増幅型レジストの樹脂成分として、ノルボルネン誘導体と他の不飽和化合物との共重合体等の主鎖に脂環式骨格を有する樹脂を提案している(特開平10-111569号公報参照)。一方、一般のフッ素含有樹脂としてダイキン工業株式会社により、ノルボルネン系化合物とフッ素化エチレン類等のフッ素含有ノルボルネン系共重合体が報告されており(WO91/00880参照)、そこではアルコール性水酸基やカルボキシル基に加え、今日の化学増幅型レジストの樹脂成分における有望な官能基であると考えられているヘキサフルオロアルコール残基(例えばヒドロキシヘキサフルオロプロピル基等)の導入も検討されている。

【0004】またイー・アイ・デュポン・ド・ネモアス社により、前記のようなフッ素含有ノルボルネン系共重合体を化学増幅型レジストの樹脂成分に転用した報告がなされており(WO00/17712参照)、そこでは波長365nm以下における透過率が高いことが特徴として述べられている。しかし、波長365nm以下の透過率のデータが具体的に示されているわけではなく、化学増幅型レジストとしての性能については必ずしも明確ではない。さらに同社は、フルオロアルコール残基等を導入したフッ素含有ノルボルネン系共重合体を用いた化学増幅型レジストも提案しているが(WO/0067072参照)、特に波長157nmにおける透過率は検討されておらず、また当該波長で良好な性能を示すレジストは見いだされていない。また旭硝子株式会社により、フッ素化オレフィン類の環化重合によって合成される、主鎖に環構造を含み、環上あるいは環上以外のポリマー主鎖にハロゲン原子を有する樹脂が提案されているが(米国特許第4910276号明細書参照)、そこでは当該樹脂をレジスト材料に使用することは検討されていない。

【0005】さらに、化学増幅型レジストにおいては、感放射線性酸発生剤がレジスト性能に大きな影響を及ぼすことが知られており、今日では、露光による酸発生量子収率が高く、高感度であるなどの理由から、オニウム塩化合物が広く使用されているが、その作用は樹脂成分の主鎖構造および／または側鎖構造や官能基等とも複雑に関連するため、予測が困難であり、選択された樹脂成分に適切な感放射線性酸発生剤を見出すのは依然として困難を伴っている。このような状況の下、高集積回路素子における微細化の進行に対応しうる技術開発の観点から、193 nm以下の波長、特に157 nmでの透明性が高く、解像度等のレジストとしての基本物性に優れた化学増幅型レジストが強く求められている。

【0006】

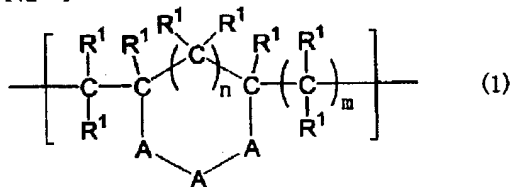
【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、波長193 nm以下、特に157 nm以下における透明性が高く、解像度等のレジストとしての基本物性にも優れた化学増幅型レジストとして好適に使用することができる感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明によると、前記課題は、(A) 下記一般式(1)で表される繰返し単位を有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の酸解離性保護基で保護された樹脂であって、酸の作用によりアルカリ可溶性となる樹脂、並びに(B) 放射線の照射により、トリフルオロメタンスルホン酸または下記一般式(1)で表される酸を発生する感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物によって達成される。

【0008】

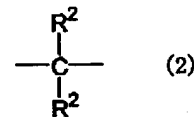
【化8】



【一般式(1)において、各R¹は相互に独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示し、各Aは相互に独立に-O-または下記式(2)で表される基を示し、かつ少なくとも2つのAが式(2)で表される基であり、mおよびnはそれぞれ0または1で、(m+n)=1である。

【0009】

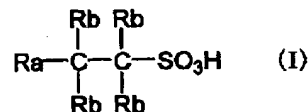
【化9】



(式中、各R²は相互に独立に水素原子、ハロゲン原子、水酸基、炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基、または酸により解離して水酸基となる1価の基を示す。)

10. 【0010】

【化10】



【一般式(I)において、Raは水素原子、フッ素原子、炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基、炭素数3～20の環状の1価の炭化水素基、または炭素数3～20の環状の1価のフッ素化炭化水素基を示し、該1価の炭化水素基および該1価のフッ素化炭化水素基は置換されていてもよく、各Rbは相互に独立にフッ素原子またはトリフルオロメチル基を示す。]

【0011】以下、本発明を詳細に説明する。

樹脂(A)

本発明における(A)成分は、前記一般式(1)で表される繰返し単位(以下、「繰返し単位(1)」という。)を有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の酸解離性保護基で保護された樹脂であって、酸の作用によりアルカリ可溶性となる樹脂(以下、「樹脂(A)」という。)からなる。ここでいう「アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性」とは、樹脂(A)を含有する感放射線性樹脂組成物から形成されたレジスト被膜からレジストパターンを形成する際に採用されるアルカリ現像条件下で、当該レジスト被膜の代わりに樹脂(A)のみを用いた被膜を現像した場合に、当該被膜の初期膜厚の50%以上が現像後に残存する性質を意味する。

【0012】一般式(1)において、R¹のハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等を挙げることができる。これらのハロゲン原子のうち、フッ素原子が好ましい。また、R¹の炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基等を挙げることができる。これらのアルキル基のうち、特にメチル基が好ましい。

50 【0013】また、R¹の炭素数1～10の直鎖状もし

くは分岐状のフッ素化アルキル基としては、例えば、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロ-*n*-プロピル基、ヘプタフルオロ-*i*-プロピル基、ノナフルオロ-*n*-ブチル基、パーフルオロ-*n*-ペンチル基、パーフルオロ-*n*-ヘキシル基、パーフルオロ-*n*-ヘプチル基、パーフルオロ-*n*-オクチル基、パーフルオロ-*n*-ノニル基、パーフルオロ-*n*-デシル基等を挙げることができる。これらのフッ素化アルキル基のうち、特にトリフルオロメチル基が好ましい。

【0014】一般式(1)における R^1 としては、水素原子、フッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基等が好ましい。

【0015】Aを示す前記式(2)で表される基(以下、「連結基(2)」という。)において、 R^2 のハロゲン原子、炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基および炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基としては、例えば、前記 R^1 について例示したそれぞれ対応する基を挙げることができる。

【0016】また、 R^2 の酸により解離して水酸基となる1価の基としては、例えば、下記一般式(iii)で表される基を挙げることができる。

【0017】

【化11】



〔一般式(iii)において、 R^5 は酸により解離して水素原子を生じる1価の基を示す。〕

【0018】一般式(iii)において、 R^5 の酸により解離して水素原子を生じる1価の基(以下、「酸解離性保護基」という。)としては、例えば、 t -ブトキシカルボニル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*i*-プロポキシカルボニル基、9-フルオレニルメチルカルボニル基、2, 2, 2-トリクロロエチルカルボニル基、2-(トリメチルシリル)エチルカルボニル基、*i*-ブチルカルボニル基、ビニルカルボニル基、アリルカルボニル基、ベンジルカルボニル基、4-エトキシ-1-ナフチルカルボニル基、メチルジチオカルボニル基等の有機カルボニル基；

【0019】メトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、エチルチオメチル基、 t -ブトキシメチル基、 t -ブチルチオメチル基、(フェニルジメチルシリル)メトキシメチル基、ベンジロキシメチル基、 t -ブトキシメチル基、シロキシメチル基、2-メトキシエトキシメチル基、2, 2, 2-トリクロロエトキシメチル基、ビス(2-クロロエトキシ)メチル基、2-(トリメチルシリル)エトキシメチル基、1-メトキシクロヘキシル基、テトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロピラニル基、テトラヒドロチオフ

ラニル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-(2-クロロエトキシ)エチル基、1-メチル-1-メトキシエチル基、1-メチル-1-ベンジロキシエチル基、1-(2-クロロエトキシ)エチル基、1-メチル-1-ベンジロキシ-2-フルオロエチル基、2, 2, 2-トリクロロエチル基、2-トリメチルシリルエチル基、2-(フェニルセレンル)エチル基等の、一般式(iii)中の酸素原子と結合してアセタール構造を形成する有機基；

10 【0020】トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリ-*i*-プロピルシリル基、ジメチル-*i*-プロピルシリル基、ジエチル-*i*-プロピルシリル基、ジメチルエチルシリル基、 t -ブチルジメチルシリル基、 t -ブチルジフェニルシリル基、トリベンジルシリル基、トリ-*p*-キシリルシリル基、トリフェニルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、 t -ブチルメトキシフェニルシリル基等のアルキルシリル基；2-メチル-2-アダマンチル基、2-エチル-2-アダマンチル基、2-メチル-2-ノルボルニル基、2-エチル-2-ノルボルニル基、1-メチルシクロペンチル基、1-エチルシクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロヘキシル基等のアルキル置換脂環族基等を挙げることができる。

【0021】これらの酸解離性保護基のうち、 t -ブトキシカルボニル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、 t -ブチルジメチルシリル基等が好ましい。

【0022】連結基(2)における R^2 としては、水素原子、フッ素原子、水酸基、メチル基、トリフルオロメチル基、 t -ブトキシカルボニルオキシ基、メトキシメトキシ基、エトキシメトキシ基等が好ましい。

【0023】樹脂(A)は、その繰り返し単位(1)が $n=0$ ($m=1$)の単位のみ、あるいは $n=1$ ($m=0$)の単位のみからなることもできるが、 $n=0$ ($m=1$)の繰り返し単位(1)と $n=1$ ($m=0$)の繰り返し単位(1)とが共存することが好ましい。

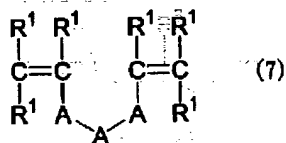
【0024】さらに、樹脂(A)における繰り返し単位(1)としては、その3つのAがすべて連結基(2)である単位が好ましく、この場合の連結基(2)の構造に関しては、酸解離性保護基をもたない繰り返し単位

(1)では、いずれか1つの連結基(2)のみが1個の水酸基を有し、残りの連結基(2)が水酸基をもたないことが好ましく、また酸解離性保護基を有する繰り返し単位(1)では、いずれか1つの連結基(2)のみが1個の酸解離性保護基を有し、残りの連結基(2)が水酸基および酸解離性保護基をもたないことが好ましい。

【0025】繰り返し単位(1)は、下記一般式(7)で表されるジオレフィン系単量体(以下、「単量体(7)」という。)の環化重合により形成される単位で

【0026】

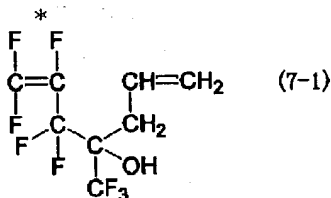
【化12】



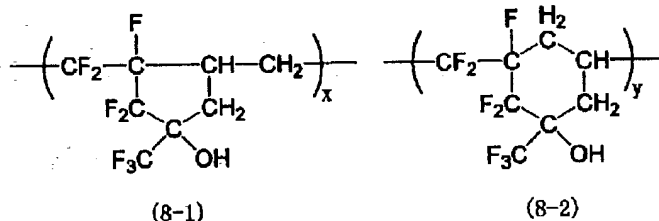
*【0027】単量体(7)として下記式(7-1)の化合物を用いた場合、その環化重合により形成される繰返し単位(1)は、一般に下記式(8-1)あるいは式(8-2)のようになる。

【0028】

【化13】



(環化重合)



〔式中、xおよびyは各繰返し単位の数であり、 $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$ で、 $(x+y) > 0$ を満たす。〕

樹脂(A)において、繰返し単位(1)は、単独または2種以上が存在することができる。

【0029】樹脂(A)は、繰返し単位(1)以外の繰返し単位(以下、「他の繰返し単位」という。)を1種以上有することができる。他の繰返し単位としては、例えば、前記一般式(1)における各 R^1 の一部のみが相互に独立に水酸基またはカルボキシル基である繰返し単位、前記一般式(1)における基A中の2つの R^2 の少なくとも一方がカルボキシル基である繰返し単位、これらの繰返し単位中の水酸基あるいはカルボキシル基の水素原子を前記酸解離性保護基で置換した繰返し単位を挙げることができる。他の繰返し単位中における酸解離性保護基としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、トープチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、2-メチル-2-アダマンチル基等が好ましい。

【0030】樹脂(A)は、その構造中のフッ素含量が30重量%以上であることが好ましく、さらに好ましくは40重量%以上、特に好ましくは50重量%以上である。

【0031】樹脂(A)において、酸解離性保護基を有する繰返し単位の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、5~50モル%、好ましくは10~30モル%である。この場合、酸解離性保護基を有する繰返し単位の含有率が5モル%未満では、レジストとしたとき※50

※の残膜率や解像度が低下する傾向があり、一方50モル%を超えると、レジストとしたとき、感度が低下したり、パターン形状が損なわれたりする傾向がある。また、樹脂(A)における酸解離性保護基による保護率(遊離水酸基、遊離カルボキシル基および酸解離性保護基で保護された基の合計量に対する酸解離性保護基で保護された基の割合)は、好ましくは10~50モル%、特に好ましくは20~30モル%である。

【0032】樹脂(A)を製造する環化重合は、例えば、その各繰返し単位に対応する単量体を、ヒドロパーオキシド類、ジアルキルパーオキシド類、ジアシルパーオキシド類、アゾ化合物等のラジカル重合開始剤を使用し、必要に応じて連鎖移動剤の存在下、溶媒の非存在下または溶媒中で重合することにより実施することができる。重合に使用される前記溶媒としては、例えば、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン等のアルカン類；シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナン等のシクロアルカン類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素類；クロロブタン類、ブromoヘキサン類、ジクロロエタン類、フルオロクロロエタン類、ヘキサメチレンジブロミド、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、プロピオン酸メチル等の飽和カルボン酸エステル類；2-ブタノン、4-メチル-2-ペンタノン、2-ヘプタノン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン

11

類、ジエトキシエタン類等のエーテル類等を挙げることができる。これらの溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0033】樹脂(A)のゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によるポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」という。)は、通常、2,000~100,000、好ましくは5,000~50,000である。この場合、樹脂(A)のMwが2,000未満では、レジストとしたときの耐熱性が低下する傾向があり、一方100,000を超えると、レジストとしたときの現像性が低下する傾向がある。また、樹脂(A)のMwとゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によるポリスチレン換算数平均分子量(以下、「Mn」という。)との比(Mw/Mn)は、通常、1~5、好ましくは1~3である。なお、樹脂(A)は、ハロゲン、金属等の不純物が少ないほど好ましく、それにより、レジストとしたときの感度、解像度、プロセス安定性、パターン形状等をさらに改善することができる。樹脂(A)の精製法としては、例えば、水洗、液々抽出等の化学的精製法や、これらの化学的精製法と限外ろ過、遠心分離等の物理的精製法との組み合わせ等を挙げることができる。

【0034】酸発生剤(B)

本発明における(B)成分は、遠紫外線、電子線、X線等の露光により、トリフルオロメタンスルホン酸または前記一般式(I)で表される酸(以下、「酸(I)」という。)を発生する感放射線性酸発生剤(以下、「酸発生剤(B1)」という。)を必須成分とするもの(以下、「酸発生剤(B)」という。)からなる。

【0035】一般式(I)において、Raの炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基等を挙げることができる。

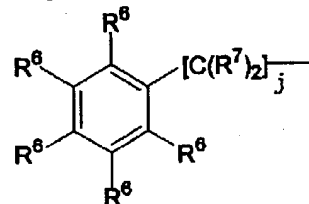
【0036】また、Raの炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基としては、例えば、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘptaフルオロ-n-プロピル基、ヘptaフルオロ-i-プロピル基、ノナフルオロ-n-ブチル基、ノナフルオロ-i-ブチル基、ノナフルオロ-sec-ブチル基、ノナフルオロ-t-ブチル基、パーフルオロ-n-ペンチル基、パーフルオロ-n-ヘキシル基、パーフルオロ-n-ヘプチル基、パーフルオロ-n-オクチル基等を挙げることができる。

【0037】また、Raの炭素数3~20の環状の1価の炭化水素基または炭素数3~20の環状の1価のフッ素化炭化水素基あるいはこれらの置換誘導体としては、例えば、下記一般式(α-1)~(α-7)で表される基等

を挙げることができる。

【0038】

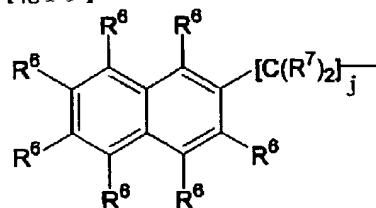
【化14】



(α-1)

【0039】

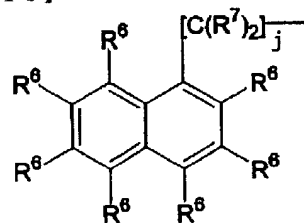
【化15】



(α-2)

【0040】

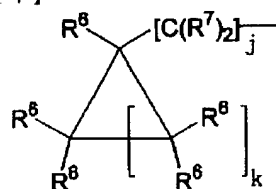
【化16】



(α-3)

【0041】

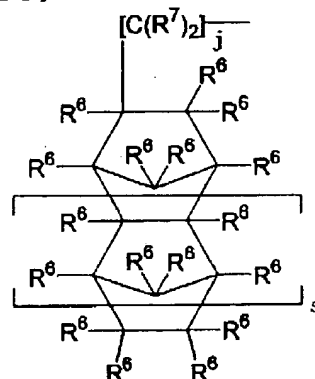
【化17】



(α-4)

【0042】

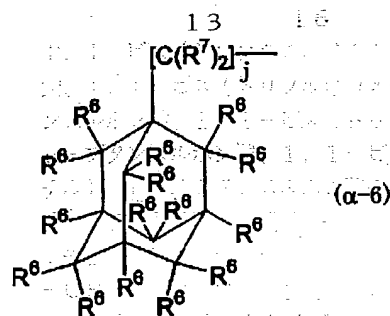
【化18】



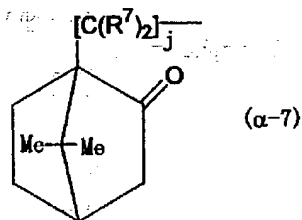
(α-5)

【0043】

【化19】



【0044】
【化20】



(Meはメチル基。以下同様。)

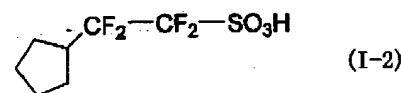
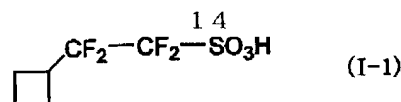
【0045】〔一般式(α-1)～(α-7)において、各 R⁶ は相互に独立に水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アセチル基、カルボキシル基、ニトロ基、シアノ基、1級アミノ基、2級アミノ基、炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基、炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示し、各 R⁷ は相互に独立に水素原子、ハロゲン原子、1～10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示し、jは0～10の整数である。一般式(α-4)において、kは1～18の整数である。一般式(α-5)において、sは0～3の整数である。〕

【0046】本発明における好ましい酸(I)としては、例えば、ヘプタフルオロ-n-プロパンスルホン酸、ノナフルオロ-n-ブタンスルホン酸、パーフルオロ-n-オクタンスルホン酸、1, 1, 2, 2, -テトラフルオロ-n-プロパンスルホン酸、1, 1, 2, 2, -テトラフルオロ-n-ブタンスルホン酸、1, 1, 2, 2, -テトラフルオロ-n-オクタンスルホン酸や、

【0047】前記一般式(α-1)～(α-7)で表される基の結合手に、-CF₂CF₂SO₃H、-CF₂CF₂(CF₃)SO₃H、-CF(CF₃)CF₂SO₃H、-CF(CF₃)CF(CF₃)SO₃H、-C(CF₃)₂CF₂SO₃Hまたは-CF₂C(CF₃)₂SO₃Hの基が結合した酸、例えば、下記式(I-1)～(I-10)の酸等を挙げることができる。

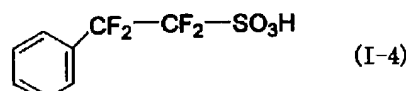
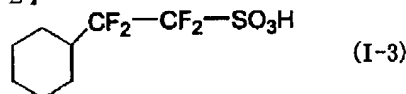
【0048】

【化21】



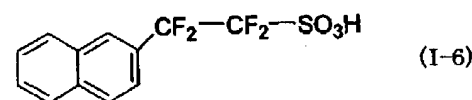
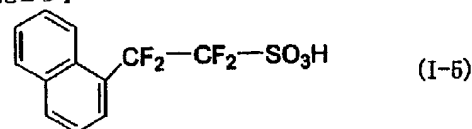
【0049】

【化22】



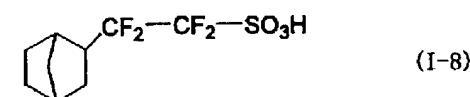
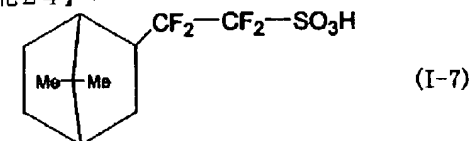
【0050】

【化23】



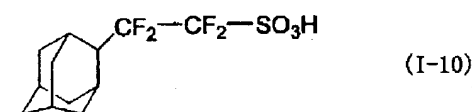
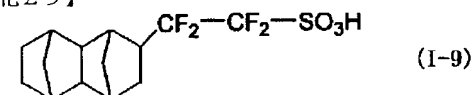
【0051】

【化24】



【0052】

【化25】



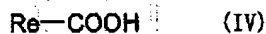
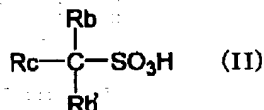
【0053】本発明において、酸発生剤(B1)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。本発明においては、必要に応じて、酸発生剤(B1)と共に、他の感放射線性酸発生剤を1種以上併用することができる。好ましい他の感放射線性酸発生剤としては、露光により、例えば、下記一般式(II)で表される酸(以下、「酸(II)」という。)、下記一般式(III)で表される酸(以下、「酸(III)」という。)または下記

15

一般式 (IV) で表される酸 (以下、「酸 (IV)」という。) を発生する化合物 (以下、「酸発生剤 (B2)」という。) を挙げることができる。

【0054】

【化26】



〔一般式 (II) において、Rb はフッ素原子またはトリフルオロメチル基を示し、Rb' は水素原子、フッ素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示し、Rc は水素原子、炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数3~20の環状の1価の炭化水素基または炭素数3~20の環状の1価のフッ素化炭化水素基を示し、該1価の炭化水素基および該1価のフッ素化炭化水素基は置換されていてもよい。〕

【0055】一般式 (III) において、Rd は炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数3~20の環状の1価の炭化水素基を示し、該1価の炭化水素基は置換されていてもよい。

【0056】一般式 (IV) において、Re は炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基、炭素数3~20の環状の1価の炭化水素基または炭素数3~20の環状の1価のフッ素化炭化水素基を示し、該1価の炭化水素基および該1価のフッ素化炭化水素基は置換されていてもよい。〕

【0057】一般式 (II) ~ (IV) において、Rc、Rd および Re の炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基、置換されていてもよい炭素数3~20の環状の1価の炭化水素基および置換されていてもよい炭素数3~20の環状の1価のフッ素化炭化水素基としては、例えば、前記一般式 (I) における Ra について例示したそれぞれ対応する基を挙げることができる。

【0058】好ましい酸 (II) としては、例えば、1-フルオロエタンスルホン酸、1-フルオロ-n-プロパンスルホン酸、1-フルオロ-n-ブタンスルホン酸、1-フルオロ-n-オクタンスルホン酸、1-ジフルオロエタンスルホン酸、1-ジフルオロ-n-プロパンスルホン酸、1-ジフルオロ-n-ブタンスルホン酸、1-ジフルオロ-n-オクタンスルホン酸、1-トリフルオロメチル-n-プロパンスルホン酸、1-トリフルオロメチル-n-ブタンスルホン酸、1-トリフルオロメチル-n-オクタンスルホン酸、

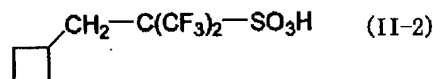
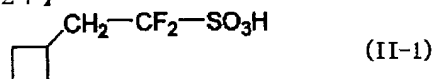
16

1, 1-ビス (トリフルオロメチル) エタンスルホン酸、1, 1-ビス (トリフルオロメチル) -n-プロパンスルホン酸、1, 1-ビス (トリフルオロメチル) -n-ブタンスルホン酸、1, 1-ビス (トリフルオロメチル) -n-オクタンスルホン酸や、

【0059】前記一般式 (α-1) ~ (α-7) で表される基の結合手に、 $-\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{CHF}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{CH}(\text{CF}_3)\text{SO}_3\text{H}$ または $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{SO}_3\text{H}$ の基が結合した酸、例えば、下記式 (II-1) ~ (II-40) の酸等を挙げることができる。

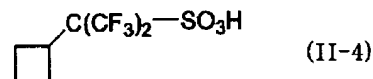
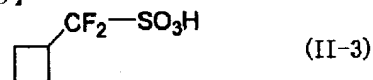
【0060】

【化27】



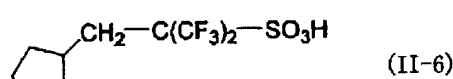
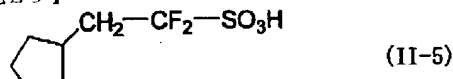
【0061】

【化28】



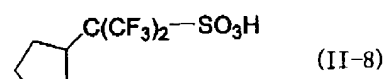
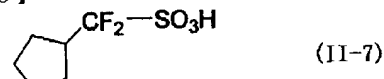
【0062】

【化29】



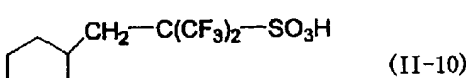
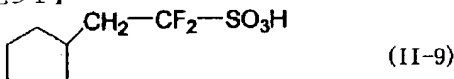
【0063】

【化30】



【0064】

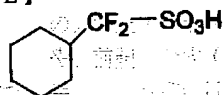
【化31】



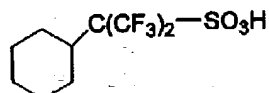
17

【0065】

【化32】



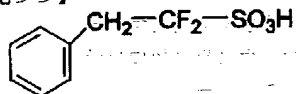
(II-11)



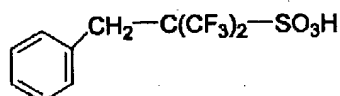
(II-12)

【0066】

【化33】



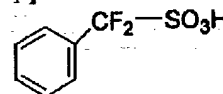
(II-13)



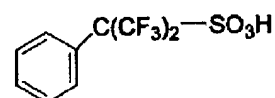
(II-14)

【0067】

【化34】



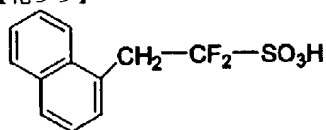
(II-15)



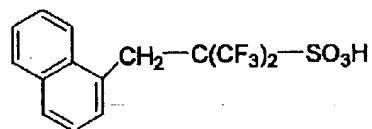
(II-16)

【0068】

【化35】



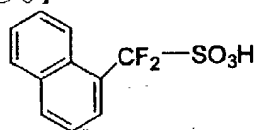
(II-17)



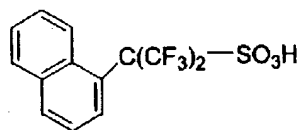
(II-18)

【0069】

【化36】



(II-19)

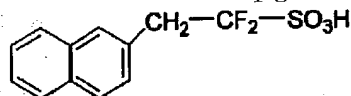


(II-20)

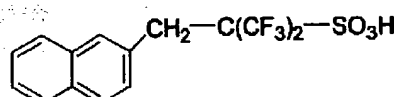
【0070】

【化37】

18



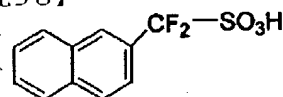
(II-21)



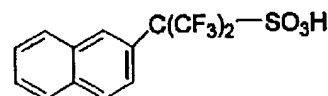
(II-22)

【0071】

【化38】



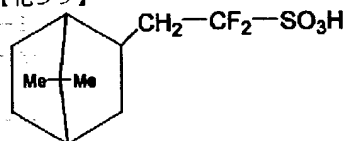
(II-23)



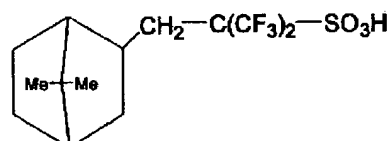
(II-24)

【0072】

【化39】



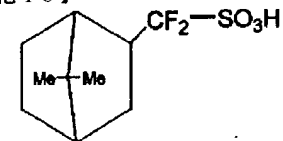
(II-25)



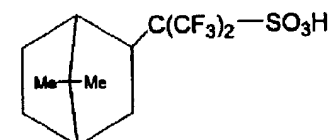
(II-26)

【0073】

【化40】



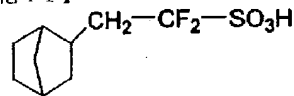
(II-27)



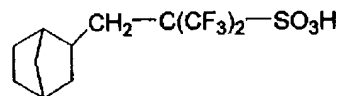
(II-28)

【0074】

【化41】



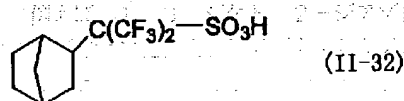
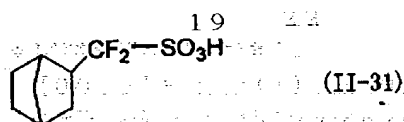
(II-29)



(II-30)

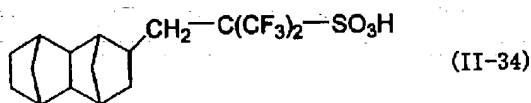
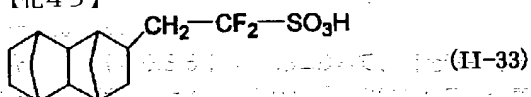
【0075】

【化42】



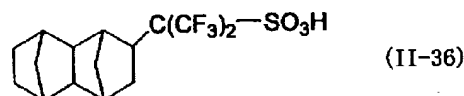
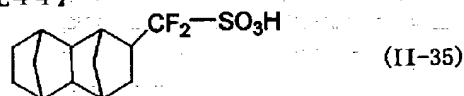
【0076】

【化43】



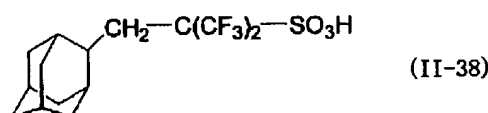
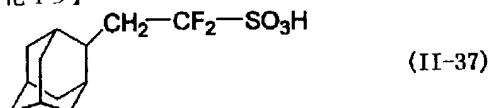
【0077】

【化44】



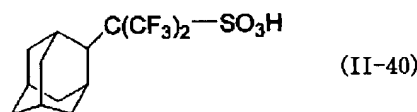
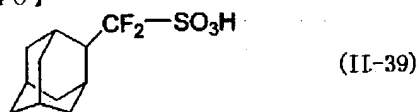
【0078】

【化45】



【0079】

【化46】



【0080】また、好ましい酸(III)としては、例えば、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、*n*-プロパンスルホン酸、*n*-ブタンスルホン酸、*i*-ブタンスルホン酸、*sec*-ブタンスルホン酸、*t*-ブタンスルホン酸、*n*-ペンタンスルホン酸、*n*-ヘキサンスルホン酸、*n*-オクタンスルホン酸、シクロペンタンスルホン酸、シクロヘキサンスルホン酸等の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキルスルホン酸類；ベンゼンスルホン

20

酸、*p*-トルエンスルホン酸、ベンジルスルホン酸、 α -ナフタレンスルホン酸、 β -ナフタレンスルホン酸等の芳香族スルホン酸類；10-カンファースルホン酸や、前記一般式(α -1)~(α -7)で表される基の結合手に、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基が結合した酸等を挙げることができる。

【0081】さらに、好ましい酸(IV)としては、例えば、酢酸、*n*-プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、カプロン酸、安息香酸、サリチル酸、フタル酸、テレフタル酸、 α -ナフタレンカルボン酸、 β -ナフタレンカルボン酸、シクロブタンカルボン酸、シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、1,1-シクロブタンジカルボン酸、1,2-シクロブタンジカルボン酸、1,1-シクロペンタンジカルボン酸、1,2-シクロペンタンジカルボン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,1-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、2-ノルボルナンカルボン酸、2,3-ノルボルナンジカルボン酸、ノルボルニル-2-酢酸、1-アダマンタンカルボン酸、1-アダマンタン酢酸、1,3-アダマンタンジカルボン酸、1,3-アダマンタンジ酢酸、リトコール酸、デオキシコール酸、ケノデオキシコール酸、コール酸や、前記一般式(α -1)~(α -7)で表される基の結合手に、 $-\text{COOH}$ 基が結合した酸等を挙げることができる。

【0082】酸発生剤(B1)および酸発生剤(B2)としては、例えば、オニウム塩化合物、スルホン化合物、スルホン酸化合物、カルボン酸化合物、ジアゾケトン化合物、ハロゲン含有化合物等を挙げることができる。酸(I)、酸(II)、酸(III)あるいは酸(IV)を発生するオニウム塩化合物としては、例えば、ジフェニルヨードオニウム塩、ビス(4-*m*-ブチルフェニル)ヨードオニウム塩、トリフェニルスルホオニウム塩、4-ヒドロキシフェニル・フェニル・メチルスルホオニウム塩、シクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシル・メチルスルホオニウム塩、ジシクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシルスルホオニウム塩、2-オキソシクロヘキシルジメチルスルホオニウム塩、4-ヒドロキシフェニル・ベンジル・メチルスルホオニウム塩、1-ナフチルジメチルスルホオニウム塩、1-ナフチルジエチルスルホオニウム塩、1-(4-シアノナフチル)ジメチルスルホオニウム塩、1-(4-シアノナフチル)ジエチルスルホオニウム塩、1-(4-ニトロナフチル)ジメチルスルホオニウム塩、1-(4-ニトロナフチル)ジエチルスルホオニウム塩、1-(4-メチルナフチル)ジメチルスルホオニウム塩、1-(4-メチルナフチル)ジエチルスルホオニウム塩、1-(4-ヒドロキシナフチル)ジメチルスルホオニウム塩、1-(4-ヒドロキシナフチル)ジエチルスルホオニウム塩、

【0083】1-〔1-〔1-〔4-ヒドロキシナフチル〕〕〕テトラヒドロチオフェニウム塩、1-〔1-〔4-エトキシナフチル〕〕テトラヒドロチオフェニウム塩、1-〔1-〔1-〔4- n -プロポキシナフチル〕〕〕テトラヒドロチオフェニウム塩、1-〔1-〔1-〔4-メトキシメトキシナフチル〕〕〕テトラヒドロチオフェニウム塩、1-〔1-〔1-〔4-エトキシメトキシナフチル〕〕〕テトラヒドロチオフェニウム塩、1-〔1-〔1-〔4-〔1-メトキシエトキシ〕ナフチル〕〕〕テトラヒドロチオフェニウム塩、1-〔1-〔1-〔4-〔2-メトキシエトキシ〕ナフチル〕〕〕テトラヒドロチオフェニウム塩、1-〔1-〔1-〔4-メトキシカルボニルオキシナフチル〕〕〕テトラヒドロチオフェニウム塩、1-〔1-〔1-〔4-エトキシカルボニルオキシナフチル〕〕〕テトラヒドロチオフェニウム塩、1-〔1-〔1-〔4- n -プロポキシカルボニルオキシナフチル〕〕〕テトラヒドロチオフェニウム塩、1-〔1-〔1-〔4- i -プロポキシカルボニルオキシナフチル〕〕〕テトラヒドロチオフェニウム塩、1-〔1-〔1-〔4- n -ブトキシカルボニルオキシナフチル〕〕〕テトラヒドロチオフェニウム塩、1-〔1-〔1-〔4- t -ブトキシカルボニルオキシナフチル〕〕〕テトラヒドロチオフェニウム塩、1-〔1-〔1-〔4-〔2-テトラヒドロフラニルオキシ〕ナフチル〕〕〕テトラヒドロチオフェニウム塩、1-〔1-〔1-〔4-〔2-テトラヒドロピラニルオキシ〕ナフチル〕〕〕テトラヒドロチオフェニウム塩、1-〔1-〔1-〔4-ベンジルオキシナフチル〕〕〕テトラヒドロチオフェニウム塩、1-〔1-〔1-〔1-ナフチルアセトメチル〕〕〕テトラヒドロチオフェニウム塩等を挙げることができる。

【0084】また、酸(I)、酸(II)あるいは酸(III)を発生するスルホン化合物としては、例えば、 β -ケトスルホン、 β -スルホンルスルホンや、これらの化合物の α -ジアゾ化合物等を挙げることができる。また、酸(I)、酸(II)あるいは酸(III)を発生するスルホン酸化合物としては、例えば、スルホン酸エステル、スルホン酸イミド、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げることができる。また、酸(IV)を発生するカルボン酸化合物としては、例えば、カルボン酸エステル、カルボン酸イミド、カルボン酸シアネー*

*ド等を挙げることができる。

【0085】また、酸(I)、酸(II)、酸(III)あるいは酸(IV)を発生するジアゾケトン化合物としては、例えば、1,3-ジケト-2-ジアゾ化合物、ジアゾベンゾキノン化合物、ジアゾナフトキノン化合物等を挙げることができる。さらに、酸(I)、酸(II)、酸(III)あるいは酸(IV)を発生するハロゲン含有化合物としては、例えば、ハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有複素環式化合物等を挙げることができる。

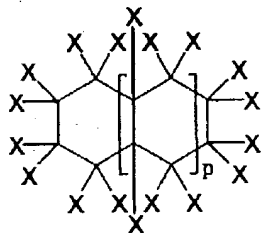
【0086】本発明において、酸発生剤(B)の使用量は、樹脂(A)100重量部に対して、通常、1~20重量部、好ましくは2~10重量部である。この場合、酸発生剤(B)の使用量が1重量部未満では、レジストとしたときの感度や解像度が低下する傾向があり、一方20重量部を超えると、レジストとしたとき、レジスト被膜の放射線透過率が低下してパターン形状が損なわれるおそれがある。また、酸発生剤(B2)の使用量は、樹脂(A)100重量部に対して、通常、5重量部以下、好ましくは3重量部以下である。

【0087】溶解制御剤

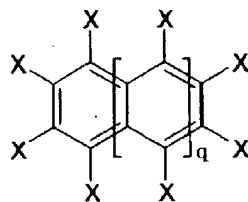
本発明の感放射線性樹脂組成物の好ましい実施の形態においては、さらに、溶解制御剤として、下記一般式(3)で表される化合物(以下、「化合物(3)」という。)および下記一般式(4)で表される化合物(以下、「化合物(4)」という。)の群から選ばれる少なくとも1種(以下、「溶解制御剤(C1)」という。)、および/または下記一般式(5)で表される繰り返し単位を有するポリケトンおよび下記一般式(6)で表される繰り返し単位を有するポリスピロケタールの群から選ばれる少なくとも1種(以下、「溶解制御剤(C2)」という。)を含有することができる。本発明の感放射線性樹脂組成物は、溶解制御剤(C1)および/または溶解制御剤(C2)を含有することにより、レジストとしたときの溶解コントラストおよび溶解速度をより適切に制御することができる。

【0088】

【化47】



(3)



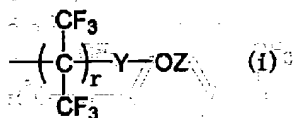
(4)

【0089】〔一般式(3)および一般式(4)において、各Xは相互に独立に水素原子、フッ素原子、炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数

※1~10の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基、または下記一般式(i)で表される基(以下、「官能基(i)」という。)

【0090】

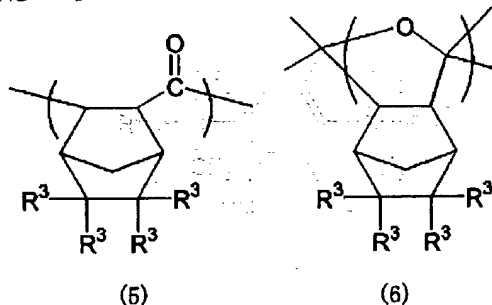
【化48】



【0091】(式中、Yは単結合、メチレン基、シクロヘキシレン基またはフェニレン基を示し、Zは水素原子または酸により解離して水素原子を生じる1価の有機基を示し、rは0または1である。)を示し、かつXの少

【0092】

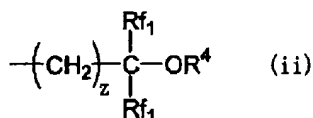
【化49】



(一般式(5)および一般式(6)において、各R³は相互に独立に水素原子、フッ素原子、水酸基、メチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、*tert*-ブトキシカルボニル基、*tert*-ブトキシカルボニルメチル基または下記一般式(ii)

【0093】

【化50】



(式中、R⁴は水素原子、*tert*-ブトキシカルボニル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、1-メトキシエチル基または1-エトキシエチル基を示し、Rf₁は水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示し、zは0~3の整数である。)で表される基を示す。]

【0094】一般式(3)および一般式(4)において、Xの炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基等を挙げることができる。

【0095】また、Xの炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基としては、例えば、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチ

ル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロ-*n*-プロピル基、ヘプタフルオロ-*i*-プロピル基、ノナフルオロ-*n*-ブチル基、パーフルオロ-*n*-ペンチル基、パーフルオロ-*n*-ヘキシル基、パーフルオロ-*n*-ヘプチル基、パーフルオロ-*n*-オクチル基、パーフルオロ-*n*-ノニル基、パーフルオロ-*n*-デシル基等を挙げることができる。

【0096】Xを示す官能基(i)において、Yのシクロヘキシレン基およびフェニレン基中の2つの結合手はそれぞれ、1, 2-位、1, 3-位あるいは1, 4-位にあることができる。

【0097】また、Zの酸により解離して水素原子を生じる1価の有機基としては、例えば、*tert*-ブトキシカルボニル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*i*-プロポキシカルボニル基、9-フルオレニルメチルカルボニル基、2, 2, 2-トリクロロエチルカルボニル基、2-(トリメチルシリル)エチルカルボニル基、*i*-ブチルカルボニル基、ビニルカルボニル基、アリルカルボニル基、ベンジルカルボニル基、4-エトキシ-1-ナフチルカルボニル基、メチルジチオカルボニル基等の有機カルボニル基；

【0098】メトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、エチルチオメチル基、*tert*-ブトキシメチル基、*tert*-ブチルチオメチル基、(フェニルジメチルシリル)メトキシメチル基、ベンジロキシメチル基、*tert*-ブトキシメチル基、シロキシメチル基、2-メトキシエトキシメチル基、2, 2, 2-トリクロロエトキシメチル基、ビス(2-クロロエトキシ)メチル基、2-(トリメチルシリル)エトキシメチル基、1-メトキシシクロヘキシル基、テトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラン基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラン基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-(2-クロロエトキシ)エチル基、1-メチル-1-メトキシエチル基、1-メチル-1-ベンジロキシエチル基、1-(2-クロロエトキシ)エチル基、1-メチル-1-ベンジロキシ-2-フルオロエチル基、2, 2, 2-トリクロロエチル基、2-トリメチルシリルエチル基、2-(フェニルセレン)エチル基等の、一般式(i)中の酸素原子と結合してアセタール構造を形成する有機基；

【0099】トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリ-*i*-プロピルシリル基、ジメチル-*i*-プロピルシリル基、ジエチル-*i*-プロピルシリル基、ジメチルエチルシリル基、*tert*-ブチルジメチルシリル基、*tert*-ブチルジフェニルシリル基、トリベンジルシリル基、トリ-*p*-キシリルシリル基、トリフェニルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、*tert*-ブチルメトキシフェニルシリル基等のアルキルシリル基；2-メチル-2-アダマンチル基、2-エチル-2-アダマンチル基、2-

25

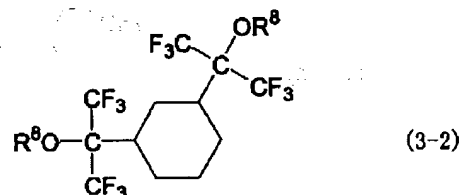
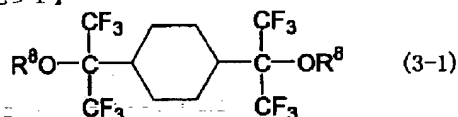
メチル-2-フルボリル基、2-エチル-2-フルボリル基、1-メチルシクロペンチル基、1-エチルシクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロヘキシル基等のアルキル置換脂環族基等を挙げることができる。

【0100】これらの酸により解離して水素原子を生じる1価の有機基のうち、*tert*-ブトキシカルボニル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基等が好ましい。

【0101】好ましい化合物(3)としては、例えば、下記一般式(3-1)～式(3-4)で表される化合物等を挙げることができる。

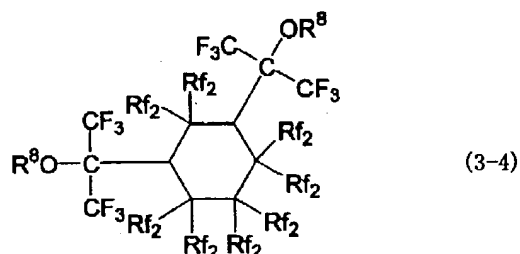
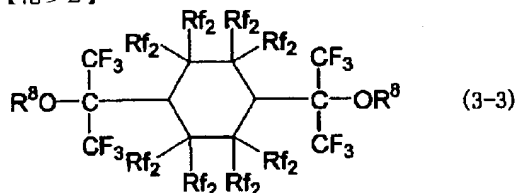
【0102】

【化51】



【0103】

【化52】



【0104】〔一般式(3-1)～(3-4)において、各R⁸は相互に独立に水素原子、*tert*-ブトキシカルボニル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、1-メトキシエチル基または1-エトキシエチル基を示し、各Rf₂は相互に独立に水素原子、フッ素原子またはトリフルオロメチル基を示す。但し、一般式(3-3)および一般式(3-4)では、それぞれ8つのRf₂が同時に水素原子をとることがない。〕

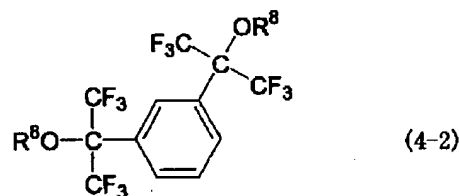
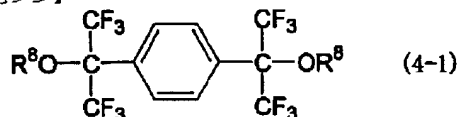
【0105】また、好ましい化合物(4)としては、例えば、下記一般式(4-1)～式(4-5)で表される化合

26

物等を挙げることができる。

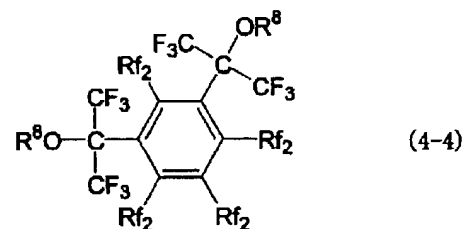
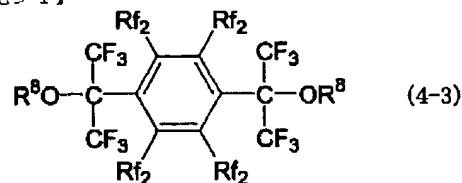
【0106】

【化53】



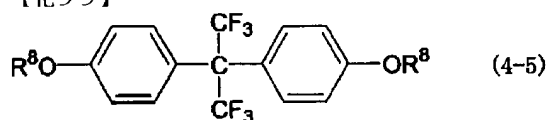
【0107】

【化54】



【0108】

【化55】



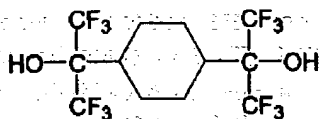
【0109】〔一般式(4-1)～(4-5)において、各R⁸は相互に独立に水素原子、*tert*-ブトキシカルボニル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、1-メトキシエチル基または1-エトキシエチル基を示し、各Rf₂は相互に独立に水素原子、フッ素原子またはトリフルオロメチル基を示す。但し、一般式(4-3)および一般式(4-4)では、それぞれ4つのRf₂が同時に水素原子をとることがない。〕

【0110】溶解制御剤(C1)において、化合物(3)としては、例えば、下記式(3-1-1)、式(3-1-2)、式(3-2-1)または式(3-2-2)の化合物がさらに好ましく、また化合物(4)としては、例えば、下記式(4-1-1)、式(4-1-2)、式(4-2-1)、式(4-2-2)または式(4-5-1)の化合物がさらに好ましい。

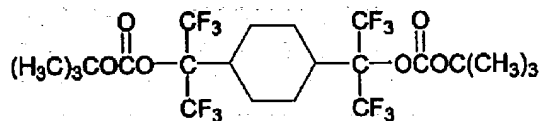
【0111】

【化56】

27



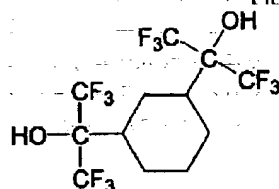
(3-1-1)



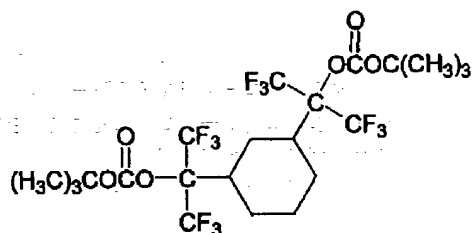
(3-1-2)

【0112】

* * 【化57】



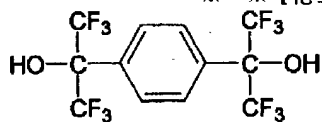
(3-2-1)



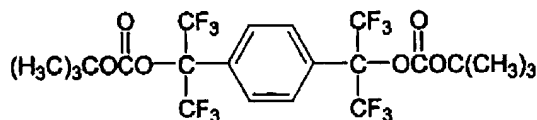
(3-2-2)

【0113】

* * 【化58】



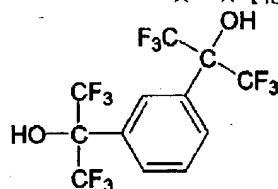
(4-1-1)



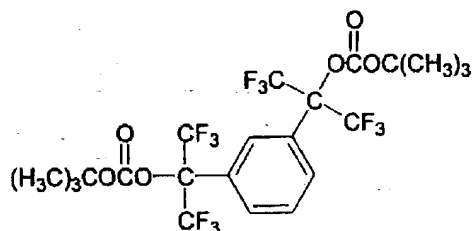
(4-1-2)

【0114】

* * 【化59】



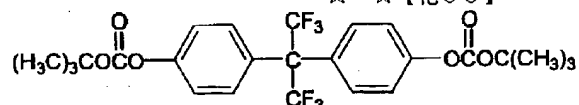
(4-2-1)



(4-2-2)

【0115】

☆ ☆ 【化60】



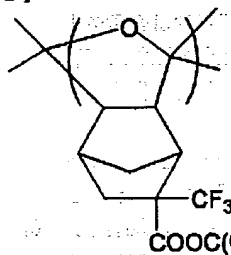
(4-5-1)

【0116】また、溶解制御剤(C2)としては、下記◆50◆式(6-1)で表される繰り返し単位を有するポリスピロ

ゲタールがさらに好ましい。

【0117】

【化61】



(6-1)

【0118】前記ポリケトンおよび前記ポリスピロケタールのMwは、通常、300～100,000、好ましくは800～3,000である。

【0119】本発明において、溶解制御剤の使用量は、樹脂(A)100重量部に対して、通常、50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。この場合、溶解制御剤の使用量が50重量部を超えると、レジストとしての耐熱性が低下する傾向がある。

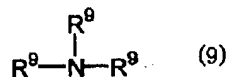
【0120】他の添加剤

本発明の感放射線性樹脂組成物には、必要に応じて、酸拡散制御剤、界面活性剤、増感剤等の各種の添加剤を添加することができる。前記酸拡散制御剤としては、レジストパターンの形成工程中の露光や加熱処理により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。このような含窒素有機化合物としては、例えば、下記一般式

(9)

【0121】

【化62】



〔一般式(9)において、各R⁹は相互に独立に水素原子、置換もしくは非置換の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、置換もしくは非置換のアリール基または置換もしくは非置換のアラルキル基を示す。〕

【0122】で表される化合物(以下、「含窒素化合物(イ)」という。)、同一分子内に窒素原子を2個有する化合物(以下、「含窒素化合物(ロ)」という。)、窒素原子を3個以上有するポリアミノ化合物や重合体(以下、これらをまとめて「含窒素化合物(ハ)」という。)、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等を挙げることができる。

【0123】含窒素化合物(イ)としては、例えば、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン、シクロヘキシルアミン等のモノ(シクロ)アルキルアミン類；ジ-n-ブチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、ジ-n-ヘキシルアミン、ジ-n-ヘプチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジ-n-ノニルアミン、ジ-n-デ

シルアミン、シクロヘキシルメチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジ(シクロ)アルキルアミン類；トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-ヘプチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-ノニルアミン、トリ-n-デシルアミン、シクロヘキシルジメチルアミン、メチルジシクロヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン等のトリ(シクロ)アルキルアミン類；アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、ナフチルアミン等の芳香族アミン類を挙げることができる。

【0124】含窒素化合物(ロ)としては、例えば、エチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,4-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1,3-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、ビス(2-ジエチルアミノエチル)エーテル等を挙げることができる。含窒素化合物(ハ)としては、例えば、ポリエチレンジアミン、ポリアリルアミン、N-(2-ジメチルアミノエチル)アクリルアミドの重合体等を挙げることができる。

【0125】前記アミド基含有化合物としては、例えば、N,N'-ジ- ϵ -ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラ- ϵ -ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N,N'-ジ- ϵ -ブトキシカルボニル-1,7-ジアミノヘプタン、N,N'-ジ- ϵ -ブトキシカルボニル-1,8-ジアミノオクタン、N,N'-ジ- ϵ -ブトキシカルボニル-1,9-ジアミノノナン、N,N'-ジ- ϵ -ブトキシカルボニル-1,10-ジアミノデカン、N,N'-ジ- ϵ -ブトキシカルボニル-1,12-ジアミノドデカン、N- ϵ -ブトキシカルボニル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、N,N'-ジ- ϵ -ブトキシカルボニル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベ

ンズアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン等を挙げることができる。

【0126】前記ウレア化合物としては、例えば、尿素、メチルウレア、1,1-ジメチルウレア、1,3-ジメチルウレア、1,1,3,3-テトラメチルウレア、1,3-ジフェニルウレア、トリ-n-ブチルチオウレア等を挙げることができる。前記含窒素複素環化合物としては、例えば、イミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール、2-フェニルベンズイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、2-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、4-ヒドロキシキノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類；ピペラジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン等のピペラジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ヒリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ヒペリジン、3-ヒペリジノ-1,2-アロバシオール、モルホリン、4-メチルモルホリン、1,4-ジメチルピペラジン、1,4-ジアザビシクロ〔2,2,2〕オクタン等を挙げることができる。これらの酸拡散制御剤は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

【0127】本発明において、酸拡散制御剤の使用量は、樹脂(A)100重量部に対して、通常、15重量部以下、好ましくは10重量部以下である。この場合、酸拡散制御剤の使用量が15重量部を超えると、レジストとしての感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。なお、酸拡散制御剤の使用量が0.01重量部未満であると、プロセス条件によっては、レジストとしてのパターン形状や寸法忠実度が低下するおそれがある。

【0128】また、前記界面活性剤は、塗布性、ストリーション、現像性等を改良する作用を示す成分である。このような界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンn-オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンn-ニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤のほか、以下商品名で、KP341(信越化学工業(株)製)、ポリフロ-N_o.75、同N_o.95(共栄社化学(株)製)、エフトップEF301、同EF303、同EF352(トーケムプロダクツ(株)製)、メガファックスF171、同F173(大日本インキ化学工業(株)製)、フロラードFC430、同FC431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-10

2、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106(旭硝子(株)製)等を挙げることができる。これらの界面活性剤は、単独または2種以上を混合して使用することができる。本発明において、界面活性剤の使用量は、樹脂(A)100重量部に対して、通常、2重量部以下である。

【0129】また、前記増感剤は、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを酸発生剤(B)に伝達し、それにより酸の生成量を増加する作用を示すもので、感放射線性樹脂組成物のみかけの感度を向上させる効果を有する。このような増感剤としては、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ナフタレン類、ヒアセチル、エオシン、ローズベンガル、ビレン類、アントラセン類、フェノチアジン類等を挙げることができる。これらの増感剤は、単独または2種以上を混合して使用することができる。本発明において、増感剤の使用量は、樹脂(A)100重量部に対して、通常、50重量部以下である。また、染料あるいは顔料を配合することにより、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和でき、接着助剤を配合することにより、基板との接着性を改善することができる。さらに、前記以外の添加剤としては、ハレーション防止剤、保存安定化剤、消泡剤等を挙げることができる。

【0130】組成物溶液の調製

本発明の感放射線性樹脂組成物は、普通、その使用に際して、全固形分濃度が、通常、1~20重量%、好ましくは5~15重量%となるように、溶剤に溶解したのち、例えば孔径0.2 μ m程度のフィルターでろ過することによって、組成物溶液として調製される。前記組成物溶液の調製に使用される溶剤としては、例えば、2-ブタノン、2-ペンタノン、3-メチル-2-ブタノン、2-ヘキサノン、4-メチル-2-ペンタノン、3-メチル-2-ペンタノン、3,3-ジメチル-2-ブタノン、2-ヘプタノン、2-オクタノン等の直鎖状もしくは分岐状のケトン類；シクロペンタノン、3-メチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-メチルシクロヘキサノン、2,6-ジメチルシクロヘキサノン、イソホロン等の環状のケトン類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-i-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-i-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-sec-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-tert-ブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシプロピオン酸n-プロピル、2-ヒドロ

キシプロピオン酸 i-プロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸 n-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸 i-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸 sec-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸 t-ブチル等の 2-ヒドロキシプロピオン酸アルキル類；3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等の 3-アルコキシプロピオン酸アルキル類のほか、
 【0131】n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、トルエン、キシレン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酢酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸 n-プロピル、酢酸 n-ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ヒルビン酸メチル、ヒルビン酸エチル、N-メチルピロリドン、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、ベンジルエチルエーテル、ジ-n-ヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、しょう酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等を挙げることができる。

【0132】これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができるが、就中、直鎖状もしくは分岐状のケトン類、環状のケトン類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、2-ヒドロキシプロピオン酸アルキル類、3-アルコキシプロピオン酸アルキル類、γ-ブチロラクトン等が好ましい。

【0133】レジストパターンの形成方法

本発明の感放射線性樹脂組成物は、特に化学増幅型レジストとして極めて好適に使用することができる。前記化学増幅型レジストにおいては、露光により酸発生剤

(B) から発生した酸の作用によって、樹脂(A)中の酸解離性保護基が解離して、レジストの露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が高くなり、該露光部がアルカリ現像液によって溶解、除去され、ポジ型のレジストパターンが得られる。本発明の感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成し、場合により予め加熱処理(以下、「PB」という。)を行ったのち、所定のレジストパターンを形成するように該レジスト被膜に露光する。その際に使用される放射線としては、使用される酸発生剤(B)の種類に応じて、可視光線、紫外線、遠紫外線、電子線、X線等を適宜選定して使用されるが、波長193nm以下の遠紫外線が好ましく、特に、F₂エキシマレーザー(波長157nm)、Kr₂エキシマレーザー(波長147nm)あるいはArKrエキシマレーザー(波長134nm)が好ましい。本発明においては、露光後に加熱処理(以下、「PEB」という。)を行うことが好ましく、それにより、酸解離性保護基の解離反応が円滑に進行する。PEBの加熱条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成によって変わるが、通常、30~200℃、好ましくは50~170℃である。

【0134】本発明においては、感放射線性樹脂組成物の潜在能力を最大限に引き出すため、例えば特公平6-12452号公報等に開示されているように、使用される基板上に有機系あるいは無機系の反射防止膜を形成しておくこともでき、また環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、例えば特開平5-188598号公報等に開示されているように、レジスト被膜上に保護膜を設けることもでき、あるいはこれらの技術を併用することもできる。次いで、露光されたレジスト被膜をアルカリ現像液を用いて現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。前記アルカリ現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、けい酸ナトリウム、メタけい酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、エチルジメチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、コリン、1,8-ジアザビシクロ-[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ-[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の少なくとも1種を溶解したアルカリ性水溶液が好ましい。前記アルカリ性水溶液の濃度は、通常、10重量%以下である。この場合、アルカリ性水溶液の濃度が10重量%を超えると、非露光部も現像液に溶解するおそれがあり好ましくない。

【0135】また、前記アルカリ性水溶液には、例えば

有機溶媒を添加することもできる。前記有機溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、3-メチルシクロペンタノン、2,6-ジメチルシクロヘキサノン等のケトン類；メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、1,4-ヘキサンジオール、1,4-ヘキサンジメチロール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸i-アミル等のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類や、フェノール、アセトニルアセトン、ジメチルホルムアミド等を挙げることができる。これらの有機溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。有機溶媒の使用量は、アルカリ性水溶液に対して、100容量%以下が好ましい。この場合、有機溶媒の使用量が100容量%を超えると、現像性が低下して、露光部の現像残りが多くなるおそれがある。また、前記アルカリ性水溶液には、界面活性剤等を適量添加することもできる。なお、アルカリ現像液で現像したのちは、一般に、水で洗浄して乾燥する。

【0136】

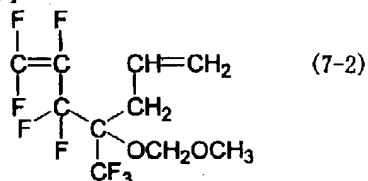
【発明の実施の形態】以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。ここで、部は特記しない限り重量基準である。

【0137】合成例1

攪拌機付きオートクレープに、下記式(7-2)の単量体30gおよび重合開始剤としてジイソプロピルパーオキシジカーボネート90mgを仕込み、攪拌下で脱気処理および窒素導入処理を繰り返し、最後に脱気処理を行ったのち、40℃で24時間重合を行った。重合終了後、反応溶液を室温に冷却して、オートクレープ内の圧力を常圧まで減圧したのち、反応生成物をエタノール中に注ぎ、凝固した樹脂を分離し、さらにエタノールで洗浄し、乾燥して、Mwが11,000の樹脂(A)16.2gを得た。この樹脂(A)を樹脂(A-1)とする。

【0138】

【化63】



【0139】合成例2

攪拌機付きオートクレーブに、前記式(7-1)の単量体 27.1 g、前記式(7-2)の単量体 3.5 g および重合開始剤としてジイソプロピルパーオキシジカーボネー

ト 90 mg を仕込み、攪拌下で脱気処理および窒素導入処理を繰り返す、最後に脱気処理を行ったのち、40℃で24時間重合を行った。反応終了後、反応溶液を室温に冷却して、オートクレーブ内の圧力を常圧まで減圧したのち、反応生成物をエタノール中に注ぎ、凝固した樹脂を分離し、さらにエタノールで洗浄し、乾燥して、Mwが11,700の樹脂(A)21.9 gを得た。この樹脂(A)を樹脂(A-2)とする。

【0140】合成例3

攪拌機付きオートクレープに、前記式(7-1)の単量体24、1g、前記式(7-2)の単量体7、0gおよび重合開始剤としてジイソプロピルパーオキシジカーボネート90mgを仕込み、攪拌下で脱気処理および窒素導入処理を繰り返し、最後に脱気処理を行ったのち、40℃で24時間重合を行った。反応終了後、反応溶液を室温に冷却して、オートクレープ内の圧力を常圧まで減圧したのち、反応生成物をエタノール中に注ぎ、凝固した樹脂を分離し、さらにエタノールで洗浄し、乾燥して、M_wが12、100の樹脂(A)23、2gを得た。この樹脂(A)を樹脂(A-3)とする。

【0141】合成例4

攪拌機付きオートクレーブに、前記式(7-1)の単量体 20.0g、前記式(7-2)の単量体 10.0gおよび重合開始剤としてジイソプロピルパーオキシジカーボネート 90mgを仕込み、攪拌下で脱気処理および窒素導入処理を繰り返す、最後に脱気処理を行ったのち、40℃で24時間重合を行った。反応終了後、反応溶液を室温に冷却して、オートクレーブ内の圧力を常圧まで減圧したのち、反応生成物をエタノール中に注ぎ、凝固した樹脂を分離し、さらにエタノールで洗浄し、乾燥して、 M_w が12,700の樹脂(A)23.2gを得た。この樹脂(A)を樹脂(A-4)とする。

【0142】合成例5

攪拌機付きオートクレーブに、前記式(7-1)の単量体 18.1 g、前記式(7-2)の単量体 14.0 g および重合開始剤としてジイソプロピルパーオキシジカーボネート 90 mg を仕込み、攪拌下で脱気処理および窒素導入処理を繰り返し、最後に脱気処理を行ったのち、40℃で24時間重合を行った。反応終了後、反応溶液を室温に冷却して、オートクレーブ内の圧力を常圧まで減圧したのち、反応生成物をエタノール中に注ぎ、凝固した樹脂を分離し、さらにエタノールで洗浄し、乾燥して、 M_w が12,600の樹脂(A) 21.1 gを得た。この樹脂(A)を樹脂(A-5)とする。

【0143】各樹脂(A)のMwは、東ソー(株)製GPCカラム(G2000HXL 2本、G3000HXL 1本、G4000HXL 1本)を用い、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によ

り測定した。

【0144】評価例1（波長157nmの放射線透過率および吸光度）

各合成例で得た樹脂（A）を2-ヘプタノンに溶解した溶液を、フッ化マグネシウム基板上にスピコートにより塗布し、110℃でPBを行って形成した膜厚1,000Åの被膜について、波長130~200nmにおける透過率および吸光度を測定した。その結果、いずれの樹脂（A）も極めて高い透過率を有することが確認された。測定結果のうち、波長157nmにおける透過率および吸光度を、表1に示す。

【表1】

樹脂 (A)	波長157nm	
	透過率 (%)	吸光度 (μm^{-1})
A-1	94.1	0.26
A-2	93.8	0.28
A-3	92.2	0.35
A-4	91.8	0.37
A-5	91.8	0.37

【0146】

【実施例】評価例2（実施例1~23；ArFエキシマレーザー露光による解像度）

表2に示す樹脂（A）、酸発生剤（B）、溶解制御剤（C）および酸拡散制御剤を2-ヘプタノンに溶解した溶液を、市販の反射防止膜DUV-30J（膜厚520Å）を塗布したシリコンウエハー上にスピコートにより塗布し、110℃に保持したホットプレート上で、90秒間PBを行って、膜厚100nmのレジスト被膜を形成した。次いで、各レジスト被膜に対して、ArFエキシマレーザー露光装置（レンズ開口数0.55、露光波長193nm）により、露光量を変えて露光し、110℃に保持したホットプレート上で、90秒間PEBを行ったのち、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により、23℃で60秒間現像し、水洗し、乾燥して、ポジ型のレジストパターンを形*

*成した。このとき、線幅160nmのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）を1対1の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量で解像される最小のレジストパターンの寸法（ArF解像度）を評価した。評価結果を、表2に示す。

【0147】評価例3（実施例1~23；F₂エキシマレーザー露光による解像度）

表2に示す樹脂（A）、酸発生剤（B）、溶解制御剤および酸拡散制御剤を2-ヘプタノンに溶解した溶液を、市販の反射防止膜DUV-30J（膜厚520Å）を塗布したシリコンウエハー上にスピコートにより塗布し、110℃に保持したホットプレート上で、90秒間PBを行って、膜厚120nmのレジスト被膜を形成した。次いで、各レジスト被膜に対して、F₂エキシマレーザー露光装置（実施例1~18ではレンズ開口数=0.60、実施例19~23ではレンズ開口数=0.85、露光波長157nm）により、露光量を変えて露光し、110℃に保持したホットプレート上で、90秒間PEBを行ったのち、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により、23℃で20秒間現像し、水洗し、乾燥して、ポジ型のレジストパターンを形成した。このとき、線幅130nmのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）を1対1の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量で解像される最小のレジストパターンの寸法（F₂解像度）を評価した。評価結果を、表2に示す。

【0148】表2において、樹脂（A）以外の各成分は、下記のとおりである。

酸発生剤（B）

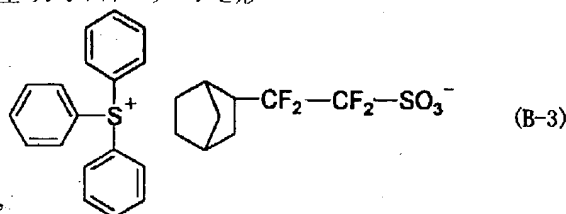
B-1：トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート

B-2：トリフェニルスルホニウムノナフルオロオリーブタンズルホネート

B-3：下記式（B-3）の化合物

【0149】

【化64】

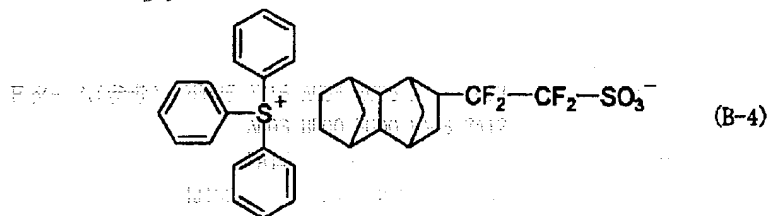


【0150】B-4：下記式（B-4）の化合物

【0151】

※【化65】

※



【0152】B-5:トリフェニルスルホニウム10-カー

ンファースルホネート

【0153】溶解制御剤

C-1: 前記式(3-1-1)の化合物

C-2: 前記式(6-1)の化合物(Mw=1,500) *

*【0154】酸拡散制御剤

D-1: 2-フェニルベンズイミダゾール

10 D-2: トリ-n-ブチルアミン

【0155】

【表2】

表 2

実施例	樹脂(A) (部)	酸発生剤(B) (部)	溶解制御剤 (部)	酸拡散制御剤 (部)	ArF解像度 (nm)	F2解像度 (nm)
1	A-2 (50)	B-2 (3)	—	D-1 (0.1)	140	90
2	A-3 (50)	B-1 (3)	—	D-1 (0.1)	140	90
3	A-3 (100)	B-2 (3)	—	D-1 (0.1)	140	85
4	A-3 (100)	B-2 (3)	—	D-1 (0.1)	130	75
5	A-3 (100)	B-5 (0.5)	—	D-1 (0.1)	140	80
6	A-3 (100)	B-3 (3)	—	D-1 (0.1)	130	75
7	A-3 (50)	B-5 (0.5)	—	D-1 (0.1)	140	90
8	A-4 (50)	B-1 (3)	—	D-1 (0.1)	130	85
9	A-3 (50)	B-2 (3)	—	D-1 (0.1)	130	75
10	A-4 (50)	B-5 (0.5)	—	D-1 (0.1)	140	80
11	A-3 (50)	B-3 (3)	—	D-1 (0.1)	130	75
12	A-4 (50)	B-5 (0.5)	—	D-1 (0.1)	75	75
13	A-3 (50)	B-4 (3)	—	D-1 (0.1)	140	90
14	A-4 (100)	B-1 (3)	—	D-1 (0.1)	140	85
15	A-4 (100)	B-2 (3)	—	D-1 (0.1)	140	80
16	A-4 (95)	B-5 (0.5)	C-1 (5)	D-1 (0.1)	140	80
17	A-4 (95)	B-2 (3)	C-1 (5)	D-1 (0.1)	130	75
18	A-3 (90)	B-5 (0.5)	C-2 (10)	D-1 (0.1)	130	75
19	A-4 (50)	B-2 (3)	—	D-2 (0.1)	130	70
20	A-5 (50)	B-2 (3)	—	D-2 (0.1)	130	70
21	A-4 (75)	B-2 (6)	—	D-2 (0.1)	130	70
22	A-5 (25)	B-1 (3)	—	D-2 (0.1)	130	70
23	A-4 (75)	B-1 (6)	—	D-2 (0.1)	130	70
24	A-5 (25)	B-3 (3)	—	D-2 (0.1)	130	65
25	A-4 (75)	B-2 (8.75)	—	D-2 (0.1)	130	65
26	A-5 (25)	B-5 (0.25)	—	D-2 (0.1)	130	65

【0156】

【発明の効果】本発明の感放射線性樹脂組成物は、波長193nm以下、特に157nm以下における透明性が高く、感度、パターン形状、現像性等を損なうことな *

※く、高い解像度を有する化学増幅型レジストとして、今後ますます微細化が進行すると予想される集積回路素子の製造に極めて好適に使用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 林 明弘

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(72)発明者 下川 努

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AB16 AC04 AC05 AC06 AC08

AD03 BE00 BG00 FA03 FA12

FA17

4J100 AS13P AS13Q BA02P BA02Q

BA03P BA05P BA05Q BB07P

BB07Q CA01 CA04 CA21

JA38